

5 49

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 2 月 6 日 (06.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/010603 A1

(51) 国際特許分類⁷: G03F 7/075, 7/039, 7/004, G02B 6/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/07343

(22) 国際出願日: 2002 年 7 月 19 日 (19.07.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-222706 2001 年 7 月 24 日 (24.07.2001) JP
特願 2001-352419
2001 年 11 月 16 日 (16.11.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ジェイエスアール株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP];
〒104-8410 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号
Tokyo (JP).

区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 宇高友広 (UTAKA, Tomohiro) [JP/JP];
〒104-8410 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号
ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 西川 昭
(NISHIKAWA, Akira) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央
区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式
会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 衡田 直行 (HIRATA, Naoyuki); 〒102-0072 東京
都千代田区飯田橋二丁目 8 番 5 号 多幸ビル九段
6 階 衡田国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

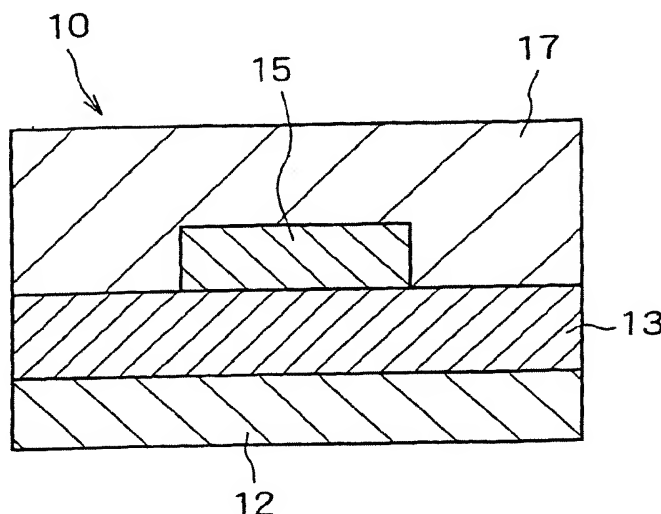
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 玉木 研太郎
(TAMAKI, Kentarou) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE TYPE RADIOSENSITIVE COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING PATTERN

(54) 発明の名称: ポジ型感放射線性組成物およびパターン形成方法



(57) Abstract: A positive type radiosensitive composition comprising the following components (A) to (C): (A) at least one compound selected from the group consisting of a hydrolyzable silane compound represented by the general formula (1): $(R^1)_pSi(X)_{4-p}$ (1) wherein R^1 represents a non-hydrolyzable organic group having 1 to 12 carbon atoms, X represents a hydrolyzable group, and p represents an integer of 0 to 3, a hydrolyzate thereof and a condensed product therefrom; (B) an agent generating an acid by the irradiation with a light; and (C) a basic compound. The use of the above composition allows the production of a cured product excellent in the precision of a pattern and the like, and the above composition can be used as a material for forming an optical wave guide.

[続葉有]



WO 03/010603 A1



特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

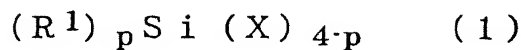
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類：
— 国際調査報告書

(57) 要約:

本発明のポジ型感放射線性組成物は、下記 (A) ~ (C) 成分：

(A) 下記一般式 (1) で表される加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物



[式中、 R^1 は、炭素数が1~12である非加水分解性の有機基、Xは加水分解性基、およびpは0~3の整数である。];

(B) 光酸発生剤；

(C) 塩基性化合物

を含有する。本発明の組成物を用いることによって、パターン精度等に優れた硬化物を得ることができる。本発明の組成物は、光導波路を形成させるための材料として用いることができる。

明 細 書

ポジ型感放射線性組成物およびパターン形成方法

5 技術分野

本発明は、ポジ型感放射線性組成物およびそれを用いたパターン形成方法に関する。より詳細には、パターン精度等に優れた硬化物が得られるポジ型感放射線性組成物、それを用いたパターン形成方法、および光導波路の形成方法に関する。

10

背景技術

ゾルゲル材料を用いた従来のポジ型フォトリソ材料として、例えば、特開平 10-310642 号公報には、フェノール性水酸基を有するもの、あるいはそのフェノール性水酸基の水素原子がある特定の原子で置換されている高

15 分子シリコン化合物が開示されている。また、特開平 11-302382 号公報には、高分子シリコン化合物のカルボキシル基の水素原子またはカルボキシル基と水酸基の水素原子を、酸不安定基によって置換する技術が開示されている。しかし、これらの公報に記載の技術においては、使用することのできるモノマーあるいはポリマーの種類に制限があった。

20

一方、ゾルゲル材料は、光導波路形成用材料としても有用である。この場合、多くのデバイス材料がポジ型であることから、光導波路を形成させるためのゾルゲル材料としては、ポジ型のものが望まれていた。

発明の開示

25

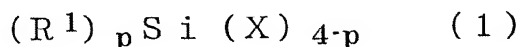
本発明は、以上のような事情を背景としてなされたものであって、ポリシロキサン系でのケイ素原子上の置換基にかかわらず、優れたパターン精

度を有する硬化物が得られるポジ型感放射線性組成物を提供することを目的とする。

上述の問題は、下記（Ａ）～（Ｃ）成分を含有することを特徴とする本発明のポジ型感放射線性組成物を提供することによって解決することがで

5 きる。

（Ａ）下記一般式（１）で表される加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも１つの化合物



10 [式中、 R^1 は、炭素数が 1～12 である非加水分解性の有機基、 X は加水分解性基、および p は 0～3 の整数である。]

（Ｂ）光酸発生剤

（Ｃ）塩基性化合物

本発明のポジ型感放射線性組成物によれば、特殊な加水分解性シラン化合物モノマーを用いなくても、汎用性加水分解性シラン化合物を用いて、
15 ポジ型感放射線性硬化膜を形成することができる。また、本発明のポジ型感放射線性組成物によれば、パターン露光することにより、解像度に優れたパターンを得ることができる。

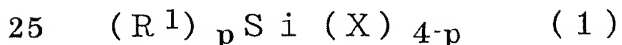
また、本発明のポジ型感放射線性組成物は、光導波路の形成に好適であり、光導波路における導波路損失を低くすることができる。

20

発明を実施するための最良の形態

本発明のポジ型感放射線性組成物は、下記（Ａ）～（Ｃ）成分：

（Ａ）下記一般式（１）で表される加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも１つの化合物



[式中、 R^1 は、炭素数が 1～12 である非加水分解性の有機基、 X は加

水分解性基、および p は 0 ～ 3 の整数である。]

(B) 光酸発生剤

(C) 塩基性化合物

を含有するものである。

5 以下、これら (A) ～ (C) 成分及び他の任意成分について説明する。

[(A) 成分]

ポジ型感放射線性組成物の構成成分のうち、(A) 成分は、熱硬化成分であって、一般式 (1) で表される加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物であ

10 る。

(1) 構造

(A) 成分の構造を表す一般式 (1) 中、 X で表される加水分解性基は、通常、無触媒、過剰の水の共存下、室温 (25 °C) ～ 100 °C の温度範囲内で加熱することにより、加水分解されてシラノール基を生成することができる基、もしくはシロキサン縮合物を形成することができる基を指す。

15 また、一般式 (1) 中の p は、0 ～ 3 の整数であるが、より好ましくは 0 ～ 2 の整数であり、特に好ましくは 1 である。

ただし、一般式 (1) で表される (A) 成分において、一部の X が加水分解されていてよく、その場合は、加水分解性シラン化合物と加水分解物との混合物となる。

20 また、加水分解性シラン化合物の加水分解物というときは、加水分解反応によりアルコキシ基がシラノール基に変わった化合物ばかりでなく、一部のシラノール基同士が縮合した部分縮合物をも意味している。

(2) 有機基 R^1

25 有機基 R^1 における「非加水分解性」とは、加水分解性基 X が加水分解される条件において、そのまま安定に存在する性質であることを意味する。

ここで、有機基 R^1 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などのアルキル基、フェニル基、キシリル基、トリル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基等が挙げられる。これらは、直鎖状、分岐状、環状あるいはこれらの組み合わせであってもよい。

5 (3) 加水分解性基 X

一般式 (1) における加水分解性基 X としては、水素原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、塩素原子、ヨウ素原子、フッ素原子などのハロゲン原子、アミノ基およびアシルオキシ基等が挙げられる。

10 (4) 加水分解性シラン化合物の具体例

次に、一般式 (1) で表される加水分解性シラン化合物（単に、「シラン化合物」と称する場合がある。）の具体例としては、テトラクロロシラン、テトラアミノシラン、テトラアセトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、
15 テトラベンジロキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン等の 4 個の加水分解性基で置換されたシラン化合物；

メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、
20 トキシシラン、ペンタフルオロフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、d3-メチルトリメトキシシラン、ノナフルオロブチルエチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン等の 3 個の加水分解性基で置換されたシラン化合物；

ジメチルジクロロシラン、ジメチルジアミノシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン等の 2 個の加水分解性基で置換されたシラン化合

物；

トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリブチルシラン、トリメチルメトキシシラン、トリブチルエトキシシラン等の1個の加水分解性基で置換されたシラン化合物を挙げることができる。

5

また、上述したシラン化合物を加水分解または縮合させるための条件は、特に制限されるものではないが、一例として、以下に示す1)～3)の工程によって実施するのが好ましい。

1) 一般式(1)に示す加水分解性シラン化合物と、所定量の水とを、
10 攪拌機付の容器内に収容する。

2) 次いで、溶液の粘度を調節しながら、有機溶媒を容器内にさらに収容し、混合溶液とする。

3) 得られた混合溶液を、空気雰囲気中、0℃から有機溶媒もしくは加水分解性シラン化合物の沸点以下の温度で、1～24時間の間加熱攪拌する。
15 5. なお、加熱攪拌中、必要に応じて蒸留によって混合溶液を濃縮したり、あるいは溶剤を置換することも好ましい。

また、上述したシラン化合物を加水分解、縮合させる際には、触媒を使用することも好ましい。このような触媒の種類としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基等を挙げることができる。

20 6. なお、これら触媒のうち、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、より好ましくは、チタンキレート化合物あるいはアルミニウムキレート化合物、有機酸を挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

また、上述した触媒の使用量は、(A)成分であるシラン化合物100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して、通常、0.001～10重量部の範囲であり、好ましくは0.005～10重量部の範囲である。
25

なお本発明において、完全加水分解縮合物とは、一般式（１）で表されるシラン化合物中の加水分解性基が１００％加水分解してＳｉＯＨ基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となったものをいう。

（５）加水分解物の重量平均分子量

- 5 次に、（Ａ）成分としての加水分解性シラン化合物は、加水分解性基を一部または全部が加水分解した加水分解物であることも好ましく、その場合、加水分解物の重量平均分子量を、５００～３０，０００の範囲内の値とするのが好ましい。

- 10 この理由は、加水分解物における重量平均分子量の値が５００未満の場合、塗膜の成膜性が低下する場合があるためであり、一方、３０，０００を越えると熱硬化性が上昇し、現像液に対する溶解性が低下する場合があるためである。

したがって、加水分解物における重量平均分子量を、８００～１５，０００の範囲内の値とすることがより好ましい。

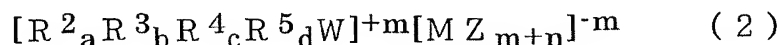
- 15 なお、加水分解物における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「ＧＰＣ」と略記する。）を用い、ポリスチレン換算の重量平均分子量として測定することができる。

〔（Ｂ）成分〕

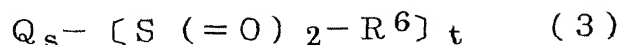
- 20 （Ｂ）成分は、光酸発生剤であり、紫外線等の放射線を照射することにより、後述する（Ｃ）成分である塩基性化合物を中和することができる化合物と定義される。

（１）種類

- 25 光酸発生剤の種類としては、一般式（２）で表される構造を有するオニウム塩（第１群の化合物）や、一般式（３）で表される構造を有するスルホン酸誘導体（第２群の化合物）を挙げることができる。



[一般式(2)中、カチオンはオニウムイオンであり、WはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Clまたは $-N \equiv N$ であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は同一または異なる有機基であり、a、b、cおよびdはそれぞれ0～3の整数であって、 $(a+b+c+d)$ はWの価数に等しい。また、Mはハロゲン化物錯体 $[M Z_{m+n}]$ の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coである。Zは、例えばF、Cl、Br等のハロゲン原子またはアリール基であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。]



[一般式(3)中、Qは1価もしくは2価の有機基、 R^6 は炭素数1～12の一価の有機基、sは0又は1、tは1又は2である。]

まず、第1群の化合物であるオニウム塩は、光を受けることにより酸性活性物質を放出することができる化合物である。

ここで、一般式(2)におけるアニオン $[M Z_{m+n}]$ の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF_4^-)、ヘキサフルオロホスフェート(PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF_6^-)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF_6^-)、ヘキサクロロアンチモネート($SbCl_6^-$)、テトラフェニルボレート、テトラキス(トリフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロメチルフェニル)ボレート等が挙げられる。

また、一般式(2)におけるアニオン $[M Z_{m+n}]$ の代わりに、一般式 $[M Z_n O H^-]$ で表されるアニオンを使用することも好ましい。さらに、過塩素酸イオン(ClO_4^-)、トリフルオロメタンスルホン酸イオン($CF_3SO_3^-$)、フルオロスルホン酸イオン($F SO_3^-$)、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸アニオン、トリニトロトルエンスルホン酸

アニオン等の他のアニオンを有するオニウム塩を使用することもできる。

また、第1群の化合物の市販品例を示すと、サンエイドSI-60、SI-80、SI-100、SI-60L、SI-80L、SI-100L、SI-L145、SI-L150、SI-L160、SI-L110、SI-L147（以上、三新化学工業（株）製）、UVI-6950、UVI-6970、UVI-6974、UVI-6990（以上、ユニオンカーバイド社製）、アデカオプトマーSP-150、SP-151、SP-170、SP-171（以上、旭電化工業（株）製）、Irgacure 261（チバススペシャルティケミカルズ（株）製）、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064（以上、日本曹達（株）製）、CD-1010、CD-1011、CD-1012（以上、サートマー社製）、DS-100、DS-101、DAM-101、DAM-102、DAM-105、DAM-201、DSM-301、NAI-100、NAI-101、NAI-105、NAI-106、SI-100、SI-101、SI-105、SI-106、PI-105、NDI-105、BENZ OIN TOSYLATE、MBZ-101、MBZ-301、PYR-100、PYR-200、DNB-101、NB-101、NB-201、BBI-101、BBI-102、BBI-103、BBI-109（以上、ミドリ化学（株）製）、P,I-061T、P,I-062T、P,I-020T、P,I-022T（以上、日本化薬（株）製）、IBPF、IB,F（三和ケミカル（株）製）等を挙げることができる。

また、上述した第1群の化合物のうち、より有効なオニウム塩は芳香族オニウム塩であり、特に好ましくは下記一般式（4）で表されるジアリールヨードニウム塩である。

25 一般式（4） $[R^7 - Ar^1 - I^+ - Ar^2 - R^8][Y^-]$

〔式中、 R^7 および R^8 は、それぞれ1価の有機基であり、同一でも異

なっているとしてもよく、 R^7 および R^8 の少なくとも一方は炭素数が4以上のアルキル基を有しており、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ芳香族基であり、同一でも異なっているとしてもよく、 Y^- は1価の陰イオンであり、周期律表3族、5族のフッ化物陰イオンもしくは、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ から選ばれる陰イオンである。]

- このようなジアリールヨードニウム塩としては、具体的に、(4- n -デシロキシフェニル)フェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、〔4-(2-ヒドロキシ- n -テトラデシロキシ)フェニル〕フェニルヨードニウム
- 10 ヘキサフルオロアンチモネート、〔4-(2-ヒドロキシ- n -テトラデシロキシ)フェニル〕フェニルヨードニウム トリフルオロスルホネート、〔4-(2-ヒドロキシ- n -テトラデシロキシ)フェニル〕フェニルヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、〔4-(2-ヒドロキシ- n -テトラデシロキシ)フェニル〕フェニルヨードニウム
- 15 タフルオロフェニル)ボレート、ビス(4- t -ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4- t -ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェート、ビス(4- t -ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロスルホネート、ビス(4- t -ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム
- 20 ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメチルスルフォネート等の1種または2種以上の組み合わせを挙げることができる。
- 25 また、ジアリールヨードニウム塩の市販品としては、例えば、サートマ一社製のD1012、三和ケミカル(株)製のIBPF、IBCF、ミド

リ化学（株）製のBB I-101、BB I-102、BB I-103、BB I-109等を挙げることができる。

次に、第2群の化合物について説明する。一般式（3）で表されるスルホン酸誘導体の例を示すと、ジスルホン類、ジスルホニルジアゾメタン類、
5 ジスルホニルメタン類、スルホニルベンゾイルメタン類、イミドスルホネート類、ベンゾインスルホネート類、1-オキシ-2-ヒドロキシ-3-プロピルアルコールのスルホネート類、ピロガロールトリスルホネート類、ベンジルスルホネート類を挙げることができる。

また、一般式（3）で表されるスルホン酸誘導体の中で、より好ましくはイミドスルホネート類であり、さらに好ましくはイミドスルホネートのうち、トリフルオロメチルスルホネート誘導体である。

（2）添加量

本発明において、ポジ型感光放射線性組成物中の光酸発生剤の割合は、通常、（A）成分100重量部（完全加水分解縮合物換算）に対して、通常、
15 0.01～15重量部、好ましくは0.05～10重量部である。

光酸発生剤の割合が0.01重量部未満となると、塩基性化合物の中和能が低下し、（C）成分による熱硬化速度の方が優先される場合があるためであり、一方、光酸発生剤の割合が15重量部を超えると、発生した酸による（A）成分の光硬化が優先されやすい場合があるためである。

20 また、本発明において、上述した光酸発生剤と併用して光増感剤を配合することも光等のエネルギー線をより効果的に吸収することができ、光酸発生剤の感度を向上させることができることから好ましい。

このような光増感剤としては、チオキサントン、ジエチルチオキサントンおよびチオキサントンの誘導体；アントラキノン、ブロムアントラキノ
25 ンおよびアントラキノンの誘導体；アントラセン、ブロムアントラセンおよびアントラセン誘導体；ペリレンおよびペリレンの誘導体；キサントン、

チオキサントンおよびチオキサントンの誘導体；クマリンおよびケトクマリン等を挙げることができる。

また、これらの光増感剤中で、より好ましい化合物は、ジエチルチオキサントンおよびブロムアントラセンである。

- 5 これらの光増感剤を使用する場合には、光酸発生剤に対して 0.1 ～ 1 重量％の割合で使用する事が好ましい。

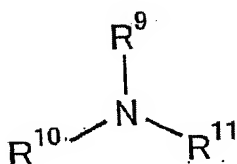
[(C) 成分]

- (C) 成分は、塩基性化合物であり、(A) 成分を熱により硬化促進させるものであり、(B) 成分から発生する酸によって中和される化合物と定義
10 される。

(1) 種類

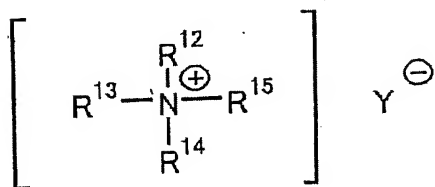
(C) 成分の塩基性化合物としては、パターン形成工程中の露光処理によって塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

- このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式 (5)、(6)
15 で表される化合物（以下、「含窒素化合物 (I)」という。）が挙げられる。
一般式 (5)



20

一般式 (6)



25

[一般式(5)中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び一般式(6)中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は相互に独立であって、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1～15のアルキル基、または、置換もしくは非置換のアリール基を表している。また、一般式(6)中、Yは四級アンモニウム塩のカウンターアニオンを表わしている。]

また、別の含窒素有機化合物としては、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(II)」という。)や、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体(以下、「含窒素化合物(III)」という。)、あるいは、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

ここで、含窒素化合物(I)としては、 n -ヘキシルアミン、 n -ヘプチルアミン、 n -オクチルアミン、 n -ノニルアミン、 n -デシルアミン等のモノアルキルアミン類；

ジ- n -ブチルアミン、ジ- n -ペンチルアミン、ジ- n -ヘキシルアミン、ジ- n -ヘプチルアミン、ジ- n -オクチルアミン、ジ- n -ノニルアミン、ジ- n -デシルアミン等のジアルキルアミン類；

トリエチルアミン、トリ- n -プロピルアミン、トリ- n -ブチルアミン、トリ- n -ペンチルアミン、トリ- n -ヘキシルアミン、トリ- n -ヘプチルアミン、トリ- n -オクチルアミン、トリ- n -ノニルアミン、トリ- n -デシルアミン等のトリアルキルアミン類；

テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロオキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロオキシド等のテトラアルキルアミン塩類；

アニリン、 N -メチルアニリン、 N,N -ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳

香族アミン類；

エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類等を挙げることができる。

- また、含窒素化合物 (II) としては、例えば、エチレンジアミン、N，
- 5 N，N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N，N，N',N'-テトラキス（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、N，N，N',N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、4，4'-ジアミノジフェニルメタン、4，4'-ジアミノジフェニルエーテル、4，4'-ジアミノベンゾフェノン、4，
- 10 4'-ジアミノジフェニルアミン、2，2'-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、2-（3-アミノフェニル）-2-（4-アミノフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（3-ヒドロキシフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1，4-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン、1，3-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン等を挙げることができる。
- 15

また、含窒素化合物 (III) としては、例えば、ポリエチレンジイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

- 20 また、アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

- 25 また、ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1，1-ジメチルウレア、1，3-ジメチルウレア、1，1，3，3-テトラメチ

ルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。

また、含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；

ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；

ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等を挙げることができる。

これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(I)、含窒素複素環化合物等が好ましい。また、含窒素化合物(I)の中では、テトラアルキルアミン塩類が特に好ましく、含窒素複素環化合物の中では、ピリジン類が特に好ましい。

なお、塩基性化合物は、一種単独で使用することもできるし、あるいは二種以上を混合して使用することも好ましい。

また、これら含窒素塩基性化合物と酸性化合物を併用させて用いることも好ましい。

その際に用いる酸性化合物としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等のモノカルボン酸類、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸等のジカルボン酸類等を挙げる事が出来る。

(2) 添加量

本発明のポジ型感放射線性組成物中の塩基性化合物の割合は、(A)成分 100重量部（完全加水分解縮合物換算）に対して、通常、0.001～15重量部、好ましくは0.001～10重量部、特に好ましくは0.005～5重量部である。

- 5 この理由は、塩基性化合物の割合が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、(A)成分の縮合が弱く、熱硬化するには不十分である場合があるためであり、一方、かかる塩基性化合物の割合が15重量部を超えると、(A)成分の熱硬化反応が進行しすぎてしまい、現像液に不溶になってしまう場合があるためである。

10 [(D)成分]

本発明のポジ型感放射線性組成は、(A)～(C)成分に加えて、(D)成分として、アクリルポリマーを含むことができる。

(D)成分の具体例としては、例えば、加水分解性シリル基を含有する(メタ)アクリル系共重合体が挙げられる。

- 15 (D)成分を用いることによって、ポジ型感放射線性組成物のクラック耐性を向上させることができ、更には誘電率を(A)成分単独で加工した場合に比べ、低くすることが可能である。

また、本発明の感放射線性組成物を構成するにあたり、(A)成分と、(D)成分とを予め反応させた共縮合物を使用することがより好ましい。

- 20 このように(A)成分と、(D)成分とを予め反応させることにより、(A)成分と(D)成分とが相分離する傾向が減少し、得られる硬化膜の透明性等をより向上させることができる。

以下、(D)成分の加水分解性シリル基含有ビニル系重合体を説明する。

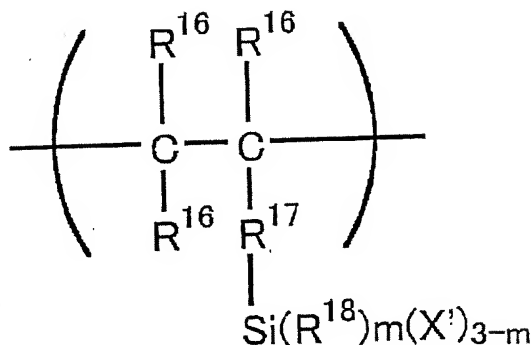
①種類および製造方法

- 25 第1の実施形態に使用する加水分解性シリル基含有ビニル系重合体は、一般式(7)で表されるように、分子中に少なくとも1個の加水分解性シ

リル基を有するビニルモノマーの重合体と定義される。そして、一般式(7)における加水分解性シリル基は、一般式(1)における加水分解シリル基と同一内容である。

(一般式(7))

5



10

[一般式(7)中、 R^{16} はそれぞれ独立であり、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～12の一価の有機基であり、 R^{17} は単結合または炭素数1～15の二価の有機基であり、 R^{18} 、 X^1 はアルコキシ基、ハロゲン原子またはアシロキシ基を示し、 m は0～2の数を示す]

15

また、このような加水分解性シリル基含有ビニル系重合体を製造する際の、ビニル系重合体中への加水分解性シリル基の導入方法は特に限定を受けるものではないが、例えば、以下に示す第1の製造方法や第2の製造方法を採用することが好ましい。

20 (第1の製造方法)

第1の製造方法は、加水分解性シリル基を有する重合性不飽和モノマーを重合することにより、あるいは、加水分解性シリル基を有する重合性不飽和モノマーと加水分解性シリル基を有しない重合性不飽和モノマーとを共重合することにより、加水分解性シリル基含有ビニル系重合体を製造する方法である。

25

このような第1の製造方法に使用される加水分解性シリル基を有する重

合性不飽和モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリロキシプロピルトリ
メトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、(メタ)ア
クリロキシプロピルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルメチ
ルジメトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリクロロシラン、ビ
5 ス(メタクリロキシプロピル)ジメトキシシランなどの(メタ)アクリロ
キシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニ
ルトリエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシ
シランなどのビニルシラン等を挙げることができる。なお、上述した加水
分解性シリル基を有する重合性不飽和モノマーは、1種を単独重合もしくは
10 は、2種以上を組み合わせることで重合しても良い。

また、加水分解性シリル基を含まない重合性不飽和モノマーは、ラジカ
ル重合性のエチレン性不飽和結合を分子中に有する化合物であり、1分子
中に1個のエチレン性不飽和結合を有する単官能モノマーから選ばれる。

このような加水分解性シリル基を有しない化合物(単官能性モノマー)
15 としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレート類、アクリルアミド
類、N-ビニル化合物、スチレン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル
類、ハロゲン化オレフィン類、ジエン類等が挙げられる。

好ましい(メタ)アクリレート類としては、アルキル(メタ)アクリレ
ート、末端ヒドロキシ基(メタ)アクリレート、アミノ基含有(メタ)ア
20 クリレート等が挙げられる。これらの(メタ)アクリレート類の具体例と
しては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレ
ート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレー
ト、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレートイソボル
ニルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリ
25 レート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルジエチレング
リコール(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレ

- ート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエン（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、テトラクロロフェニル（メタ）アクリレート、2－テトラクロロフェノキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、テトラブロモフェニル（メタ）アクリレート、2－テトラブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2－トリクロロフェノキシエチル（メタ）アクリレート、トリブロモフェニル（メタ）アクリレート、2－トリブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ペンタクロロフェニル（メタ）アクリレート、ペンタブロモフェニル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、メチルトリエチレンジグリコール（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、 β －（3，4－エポキシシクロヘキシル）エチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。
- 20 また、好ましいアクリルアミド類としては、（メタ）アクリロイルモルホリン、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、 γ －オクチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、ビニルカプロラクタム、N－ビニル化合物としては、N－ビニルピロリドン、N－ビニルカルバゾールが挙げられる。
- 25 また、好ましいスチレン類としては、スチレン、 α －メチルスチレン、メチルスチレン、メトキシスチレン、ヒドロキシスチレン、クロロメチル

スチレン、また、ビニルエーテル類としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ノナフルオロブチルエチルビニルエーテルを挙げることができる。

- 5 また、好ましいビニルエステル類としては酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリル酸ビニルを挙げることができる。

また、好ましいハロゲン化オレフィン類としては、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、塩化ビニリデンを挙げることができる。

- 10 また、好ましいジエン類としてはブタジエン、イソプレンを挙げることができる。

なお、加水分解性シリル基を含有しないこれら単官能性モノマーは単独もしくは2種以上を組み合わせて用いることができる。

- 15 また、上述した加水分解性シリル基を含まない重合性不飽和モノマーの中でも、アミド構造やアミン構造を含まないことから、熱硬化性を低下させることがなく、かつ芳香族環を含まないことから、耐光性も良好である点で、アルキル（メタ）アクリレートを使用することがさらに好ましい。

- 20 このようなアルキル（メタ）アクリレートとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、メチルトリエチレンジグリコール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エ
- 25

チル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

また、このような単官能性モノマーの市販品としては、例えばアロニックス M-101、M-102、M-111、M-113、M-117、M-152、TO-1210（以上、東亜合成（株）製）、KAYARAD T、
5 -110S、R-564、R-128H（以上、日本化薬（株））、ビスコート192、ビスコート220、ビスコート2311HP、ビスコート2000、ビスコート2100、ビスコート2150、ビスコート8F、ビスコート17F（以上、大阪有機化学工業（株）製）等を挙げることができる。

10 これらビニル系モノマー及び加水分解性シリル基を有する重合性不飽和モノマーとの共重合方法は公知の方法を採用することができる。

例えば、アゾ化合物、過酸化物、酸化剤／還元剤を組み合わせたレッドックス重合開始剤などの熱ラジカル重合開始剤の共存下、有機溶剤中もしくは無溶剤で加熱攪拌することにより共重合体が製造される。

15 ここで、有機溶剤の代わりに水を使用することも可能であり、この場合乳化重合の際に添加される公知の界面活性剤の共存下で製造される。

また、加水分解性シリル基を有する重合性不飽和モノマーと、ビニル系モノマーとの反応割合は特に制限されるものではないが、例えば、加水分解性シリル基を有する重合性不飽和モノマーの重合度を t とし、ビニル系
20 モノマーの重合度を u としたときに、 $t / (t + u)$ を $0.001 \sim 1.000$ の範囲内の値とするのが好ましい。 $t / (t + u)$ の値がこのような範囲外となると、得られた硬化物における耐光性や耐薬品性が低下する傾向がある。したがって、 $t / (t + u)$ を $0.01 \sim 0.500$ の範囲内の値とするのがより好ましい。

25 さらに、熱ラジカル重合開始剤の代わりに、光で分解開始される重合開始剤を使用することも好ましく、熱ラジカル重合開始剤を用いて得られた

共重合体と同等の共重合体を製造することができる。

これら加水分解性シリル基含有ビニル系重合体の製造方法の中で好ましいものを挙げると、熱ラジカル重合開始剤の共存下に有機溶剤中で実施される方法（溶液重合法）である。

- 5 この場合、有機溶剤として1気圧下での沸点が30℃から250℃の範囲、好ましくは、50℃から200℃の範囲の有機溶剤を使用することが好ましい。このような有機溶剤としては、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、1,3-ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチル
- 10 エチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、γ-ブチロラクトン等のエステル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、カルピトール等のアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；シクロヘキサン、n-ヘキサン、リグロインなどの炭化水素
- 15 類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類；四塩化炭素、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素類を挙げることができる。また、これらの中でより好ましい有機溶剤としては、アルコール類、ケトン類である。

- また、これらの有機溶剤は加水分解性シリル基の安定性を確保する意味
- 20 で水分含有量が低いことが好ましい。例えば1重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下の値とすることが好ましい。

また、溶液中の重合体固形分濃度は反応が均一、かつ円滑に進行される限り特に制限を受けるものではないが、通常固形分濃度として10～80重量%、好ましくは20～60重量%の固形分濃度で実施される。

25. （第2の製造方法）

第2の製造方法は、反応性有機基を有するビニル系重合体と、加水分解

性シリル基を有する化合物とを化学反応させることにより、加水分解性シリル基含有ビニル系重合体を製造する方法である。この場合、加水分解性シリル基を有する化合物として、予め加水分解もしくは、さらに縮合させたものを使用することができる。

5 このように加水分解性シリル基を化学反応により導入する場合、公知の方法を用いることができ、例えば、

1) 不飽和二重結合を有するポリマーに対し遷移金属触媒の存在下、トリアルコキシシランを付加させるヒドロシリル化反応、

2) エポキシ基を含有するポリマーに対し、メルカプト基もしくはアミノ基を有するアルコキシシラン類を付加反応させる方法、
10

3) ヒドロキシ基を有するポリマーに対しイソシアネート基を有するアルコキシシランを反応させウレタン結合によりシリル化する方法などを用いることができる。

このようにして第1および第2の製造方法で製造された加水分解性シリル基含有ビニル系重合体の配合方法としては、(A)成分である加水分解性
15 シラン化合物中へ直接混合する方法が通常行われる。

但し、加水分解性シリル基含有ビニル系重合体に対して、(A)成分を混合した後、加水分解性シランの加水分解および縮合を同一容器中で実施することも好ましい。このようにして調製された成分(A)および成分(D)
20 は、それぞれがシロキサン結合を介して共縮合したポリマーとなっており、相分離することがない。したがって、ポジ型感光放射線性組成物中の作製が容易となり、また、得られた硬化膜の透明性がより向上する。

②ビニル系重合体の添加量

次に、第1の実施形態に使用するビニル系重合体の添加量（含有割合）
25 について説明する。かかるビニル系重合体の添加量は特に制限されるものではないが、(A)成分100重量部に対して、1～80重量部の範囲内の

値とするのが好ましい。ビニル系重合体の添加量が1重量部未満となると、クラック耐性が(A)成分単独の時とあまり差がない。一方、ビニル系重合体の添加量が80重量部を超えると、ポジ型感放射線性組成物の硬化物における耐熱性が低下する傾向がある。

- 5 したがって、クラック耐性と耐熱性とのバランスがより良好な観点から、ビニル系重合体の添加量を、(A)成分100重量部に対して5～60重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、10～40重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

③重量平均分子量

- 10 ビニル系重合体の重量平均分子量は特に制限されるものではないが、例えば、1,000～100,000の範囲内の値であることが好ましい。ビニル系重合体の重量平均分子量が1,000未満となると、柔軟性が低下する傾向があり、一方、重量平均分子量が1,000,000を超えると、硬化膜の透明性に乏しくなる傾向及び、現像液に対する溶解度が低くなる傾向がある。

- 15 したがって、柔軟性と透明性のバランスがより良好な観点から、ビニル系重合体の重量平均分子量を3,000～50,000の範囲内の値とするのがより好ましく、5,000～30,000の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

20 [有機溶媒]

- 本発明においては、通常上記(A)～(C)成分および必要に応じて(D)成分を有機溶媒に溶解して使用することが好ましい。有機溶媒を使用することにより、ポジ型感放射線性組成物の保存安定性が向上するとともに、適当な粘度を得ることができるため、均一な厚さの塗膜を形成することが
- 25 できる。

(1) 有機溶媒の種類

有機溶媒の種類としては、本発明の目的、効果を損なわない範囲で選ぶことができるが、通常、大気圧下での沸点が50～200℃の範囲内の値を有する有機化合物であって、各構成成分を均一に溶解させる有機化合物であることが好ましい。

- 5 したがって、エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、芳香族炭化水素系有機溶媒、アルコール系有機溶媒からなる群から選択される少なくとも一つの化合物を挙げることができ、さらに好ましくは、アルコール類およびケトン類が挙げられる。

- 10 この理由は、これらの有機溶媒を使用することにより、ポジ型感放射線性組成物の保存安定性をより向上させることができるためである。

また、より好ましい有機溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、トルエン、キシレン、およびメタノールからなる群から選択される少なくとも一つの化合物が挙げられる。

- 15 (2) 有機溶媒の添加量

また、有機溶媒の添加量を、ポジ型感放射線性組成物の全体量を100重量%としたときに、10～99重量%の範囲内の値とすることが好ましい。

- 20 かかる有機溶媒の添加量が10重量%未満となると、ポジ型感放射線性組成物の粘度調整が困難となる場合があるためであり、一方、有機溶媒の添加量が99重量%を超えると、十分な厚さを有する硬化組成物を形成することが困難となる場合があるためである。

[反応性希釈剤]

- 25 本発明のポジ型感放射線性組成物は必要に応じて反応性希釈剤を含有することもできる。反応性希釈剤を含有することにより、塗膜の硬化収縮を低減したり、機械的強度を制御することができる。

また、ラジカル重合性の反応性希釈剤を用いた場合には、さらにラジカル発生剤を添加することにより、光反応性を調節することができ、カチオン重合性の反応性希釈剤を用いた場合には、光反応性や機械的特性についても調節することもできる。

5 (1) 反応性希釈剤の種類

反応性希釈剤の種類としては、カチオン重合性モノマーおよびエチレン性不飽和モノマーあるいはいずれか一方のモノマーを配合することが好ましい。

ここで、反応性希釈剤であるカチオン重合性モノマーとは光酸発生剤の存在下で光照射することにより重合反応や架橋反応を起こす有機化合物と定義される。したがって、例えば、エポキシ化合物、オキセタン化合物、オキソラン化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チイラン化合物、チエタン化合物、ビニルエーテル化合物、エポキシ化合物とラクトンとの反応生成物であるスピロオルソエステル化合物、エチレン性不飽和化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物、ビニル化合物等を挙げることができる。これらのカチオン重合性モノマーは、一種を単独で使用することもできるし、あるいは二種以上を組み合わせることもできる。

また、エチレン性不飽和モノマーとしては、エチレン性不飽和結合を分子中に有する化合物であれば、特に制限されるものではないが、例えば、1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する単官能モノマーや、1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能モノマーが好ましい。

(2) 反応性希釈剤の添加量

また、反応性希釈剤の含有量は特に制限されるものではないが、(A)成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して、通常、0.1～1

00重量部、好ましくは0.5～80重量部、より好ましくは1～50重量部の範囲内である。

[無機粒子]

本発明のポジ型感放射線性組成物は、必要に応じて無機粒子を含有することにより、塗膜の硬化収縮を低減したり、あるいは、形成された硬化組成物の機械的特性や耐熱性を向上させることができる。

(1) 無機粒子の種類等

本発明で使用するのことができる無機粒子としては、シリカ、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、およびTi、Zr、Al、B、Sn、P等の酸化物を挙げることができる。

また、無機粒子の平均粒子径を0.001～20 μ mの値とするのが好ましいが、特に透明な硬化膜が形成される点から、平均粒子径を0.001～0.2 μ mの値とするのが好ましく、0.001～0.01 μ mの値とすることがより好ましい。

また、無機粒子の屈折率（温度25℃、Na-D線、以下、同様）と、ポジ型感放射線性組成物の屈折率との差を、0.02（－）以下とするように、無機粒子を選択することが好ましい。屈折率差を、このような値とすることにより、硬化膜の透明性をより高めることができる。

また、無機粒子の比表面積を、0.1～3,000 m^2/g の範囲内の値とするのが好ましく、10～1,500 m^2/g の範囲内の値とすることがより好ましい。

さらに、無機粒子の形状も特に制限されるものではないが、球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状もしくは不定形状の群から選ばれる少なくとも一つの形状であることが好ましい。但し、分散性がより良好な観点から、球状のシリカ粒子を使用することがより好ましい。

また、無機粒子として、シリカ粒子の分散液を用いることも好ましい。

そして、特に高い透明性が得られることから、コロイダルシリカを使用することが好ましい。

(2) 無機粒子の添加量

無機粒子の含有量は、特に制限されるものではないが、例えば (A) 成分 100 重量部 (完全加水分解縮合物換算) に対して通常 10 ~ 250 重量部、好ましくは 20 ~ 200 重量部、特に好ましくは 30 ~ 150 重量部である。

本発明のポジ型感放射線性組成物には、本発明の目的や効果を損なわない範囲において、上述した構成成分以外に添加剤として、(D) 成分以外の高分子樹脂、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリクロロブレン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系ポリマー、シリコン系ポリマーを添加することが好ましい。

また、その他の添加剤として、重合禁止剤；重合開始助剤；レベリング剤；濡れ性改良剤；界面活性剤；可塑剤；紫外線吸収剤；酸化防止剤；帯電防止剤；シランカップリング剤等を添加することも好ましい。

[パターン形成方法]

本発明のポジ型感放射線性組成物を用いてパターンを形成する方法は、まず基板に本発明のポジ型感放射線性組成物を塗布し、加熱により半硬化させ、パターン露光させた後に中和反応を促す露光後ベークを行い、現像液で露光部分を除去するものである。

以下、具体的例を挙げながら説明する。

25 ①基板の準備

まず、平坦な表面を有する基板を用意する。この基板の種類としては、

特に制限されるものではないが、例えば、シリコン基板やガラス基板等を用いることができる。

②塗膜の形成

ポジ型感放射線性組成物を基板に塗布し、乾燥または加熱して塗膜を形成する。

ここで、ポジ型感放射線性組成物の塗布方法としては、スピコート法、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、またはインクジェット法等の方法を用いることができる。このうち、特に均一な厚さの塗膜が得られることから、スピコート法を採用することがより好ましい。

また、ポジ型感放射線性組成物のレオロジー特性を塗布方法に適切に対応したものとするために、各種レベリング剤、チクソ付与剤、フィラー、有機溶媒、界面活性剤等を必要に応じて配合することが好ましい。

また、ポジ型感放射線性組成物からなる塗膜は、塗布後、50～200℃でプリバークすることが好ましい。ここで塗膜は現像液に対して溶解し、かつタックが出ない半硬化した状態が望ましく、よって50～150℃の範囲がより好ましい。

③放射線照射

塗膜の上面に対して、所定のパターンに従って、例えば所定のラインパターンを有するフォトマスクを介して放射線の照射を行う。

所定のパターンに従って放射線の照射を行う方法としては、放射線の透過部と非透過部とからなるフォトマスクを用いる方法に限られず、例えば、以下に示すa～cの方法が挙げられる。

a. 液晶表示装置と同様の原理を利用した、所定のパターンに従って放射線透過領域と放射線不透過領域とよりなるマスク像を電気光学的に形成する手段を利用する方法。

b. 多数の光ファイバーを束ねてなる導光部材を用い、この導光部材における所定のパターンに対応する光ファイバーを介して放射線を照射する方法。

c. レーザ光、あるいはレンズ、ミラー等の集光性光学系により得られる収

- 5 束性放射線を走査させながら放射線硬化性組成物に照射する方法。

また、放射線の照射量についても、特に制限されるものではないが、波長 $200 \sim 390 \text{ nm}$ 、照度 $1 \sim 500 \text{ mW/cm}^2$ の放射線を、照射量が $10 \sim 5,000 \text{ mJ/cm}^2$ となるように照射して、露光することが好ましい。

- 10 ここに、照射される放射線の種類としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、などを用いることができるが、特に紫外線が好ましい。そして、放射線（紫外線）の照射装置としては、例えば、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマランプ等を用いることが好ましい。

- 15 放射線を照射することによりポジ型感放射線性組成物の照射された箇所のみにおいて（B）成分から酸が発生し、塗膜中の（C）成分と中和反応が起こる。

④加熱処理

- 次に、露光後、露光部分の中和反応を促進させるために、加熱処理を行うことが好ましい。その加熱条件は、ポジ型感放射線性組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、 $30 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 150^\circ\text{C}$ である。

⑤現像

- このようにして所定のパターンに従ってパターン露光し、選択的に硬化
25 させた薄膜に対しては、硬化部分と未硬化部分との溶解性の差異を利用して、現像処理することができる。したがって、パターン露光後、未硬化部

分を除去するとともに、硬化部分を残存させることにより、結果として、ポジ型パターンを形成することができる。

ここで、現像液としては、有機溶媒、あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、*N*-メチルピロリドン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンなどのアルカリ類からなるアルカリ水溶液等を用いることができる。

また、アルカリ水溶性を使用する場合、その濃度を、通常0.05～25重量%、好ましくは0.1～3.0重量%の範囲内の値とすることが好ましい。

なお、このようなアルカリ水溶液に、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒や界面活性剤などを適当量添加して、現像液として使用することも好ましい。

また、現像時間は、通常30～600秒間であり、また現像方法は液盛り法、ディッピング法、シャワー現像法などの公知の方法を採用することができる。

現像液として有機溶媒を用いた場合はそのまま風乾することにより、また、アルカリ水溶液を用いた場合には流水洗浄を、例えば30～90秒間行い、圧縮空気や圧縮窒素等で風乾させることによって表面上の水分を除去することにより、パターン状被膜が形成される。

⑥現像後の加熱処理

次いで、パターンニング部をさらに硬化させるために、ホットプレートやオープンなどの加熱装置により、例えば30～400℃の温度で5～600分間加熱処理し、硬化された塗膜が形成されることになる。

このようにポジ型感放射線性組成物を構成したワニスを用いて、塩基化合物によって促進縮合させ、放射線照射によってパターン露光する事で生成した酸により、放射線照射部だけ中和し、優れたパターン精度を有するポジ型硬化物を得ることができる。

本発明のポジ型感放射線性組成物は、光導波路、絶縁膜、保護膜などに有効に使用することができる。

10 [光導波路の形成方法]

本発明のポジ型感放射線性組成物（光導波路形成用組成物）を使用して形成する光導波路の形成方法は、下部クラッド層形成工程と、コア部分形成工程と、上部クラッド層形成工程とから主として構成されている。

なお、以下の説明では、下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層に、それぞれ光導波路形成用組成物を使用しているが、例えばコア部分のみに光導波路形成用組成物を用いてもよい。その場合には、他の下部クラッド層や上部クラッド層については、公知の光導波路材料、例えば石英ガラス等を使用することが好ましい。

また、光導波路形成用組成物のレオロジー特性を、実際の塗布手段に適したものとするために、各種レベリング剤、チクソ付与剤、フィラー、有機溶媒、界面活性剤等を必要に応じて配合することが好ましい。

コア部分、下部クラッド層および上部クラッド層は上述したパターン形成方法と同様の手順で形成することができる。

[光導波路の構造]

25 本発明の光導波路の構成例を図面に基づいて説明する。図1は、本発明における光導波路の一例の断面図、図2は、本発明における光導波路の他

の例の斜視図である。

まず、図 1 に示される光導波路 10 は、紙面に対して垂直方向（光の導波方向）に伸びる基板 12 と、この基板 12 上に順次に積層された下部クラッド層 13 と、コア部分 15 と、上部クラッド層 17 とから形成されて

5 いる。

そして、コア部分 15 については、導波する光が側部から漏れないように、光の導波方向に対して断面横方向のコア部分 15 の幅を、対応する上部クラッド層 17 および下部クラッド層 13 の幅よりも短くしてあり、コア部分 15 の側部には、上部クラッド層 17 が廻り込んだ構成としてある。

10 すなわち、コア部分 15 は、その全体が下部クラッド層 13 および上部クラッド層 17 の積重体中に、埋設された状態に構成してある。

なお、図 1 に示す例では、コア部分 15 は一つのみ設けてあるが、複数のコア部分 15 を平行して設けても良い。

また、図 1 に示す光導波路の例では、上部クラッド層 17 が、コア部分

15 15 の側部に廻り込んだ構成としてあるが、図 2 に示すように、コア部分 15 が半円柱状であって、下部クラッド層 13 が、コア部分 15 の周辺部に廻り込んだ構成としてもよい。さらには、図示しないが、コア部分の片方の側部にのみ上部クラッド層を廻り込ませ、もう片方の側部には、下部クラッド層を廻り込ませた光導波路の構成としてもよい。

20 また、より効率的に光導波させることから、図 2 に示すように、コア部分 15 の上方にリッジ部分 18 を一体として設けることも好ましい。なお、リッジ部分 18 の形態についても特に制限されるものではないが、例えば、断面形状を台形とすることが好ましい。

以上の構成の光導波路 10 において、下部クラッド層 13、上部クラッド層 17 およびコア部分 15 の厚みは、それぞれ特に制限されるものではないが、例えば、下部クラッド層 13 の厚みを $3 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内の値

25

とし、コア部分 15 の厚みを $3 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内の値とし、上部クラッド層 17 の厚みを $\sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内の値とすることが好ましい。

また、光の導波方向に対する断面横方向のコア部分 15 の幅についても特に制限されるものではないが、例えば $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内の値とする

5 ことが好ましい。

また、光導波路 10 において、コア部分 15 の屈折率の値を、下部クラッド層 13 および上部クラッド層 17 の屈折率よりも大きくすることが必要であるが、より優れた導波特性を得るために、波長 $1300 \sim 1600 \text{ nm}$ の光に対して、コア部分 15 の屈折率を $1.450 \sim 1.650$ の範囲内の値とするとともに、下部クラッド層 13 および上部クラッド層 17 の屈折率を、 $1.400 \sim 1.648$ の範囲内の値とすることが好ましい。

そして、コア部分 15 の屈折率については、上下のクラッド層 13、17 の屈折率の値を考慮して定めることが好ましく、上下のクラッド層 13、17 の屈折率の値よりも $0.002 \sim 0.5$ 大きい値とすることがより好

15 ましい。

なお、本発明の導波路は、屈折率の値を、光導波路形成用組成物における加水分解性シラン化合物の種類を適宜変更することにより、あるいは、加水分解性チタン化合物を添加したり、希土類元素をドーパントすることにより、容易に変更できるという特徴がある。

20 [実施例]

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。また、実施例中、各成分の配合量は特に記載のない限り重量部を意味している。

[感放射線性組成の調製]

25 (1) ポリシロキサン溶液 1

攪拌機付き容器内に、メチルトリメトキシシラン (304.42 g , $2.$

23 モル) とフェニルトリメトキシシラン (230.33 g, 1.16 モル)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (150 g) そして Al 触媒 (0.2 g, 0.005 重量%) を収容した後、60 °C のオイルバスに浸け、15 分撹拌した。容器内温が 60 °C に到達したら電気伝導率が $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のイオン交換水 (244.15 g, 13.56 モル) を一定量で添加した。そのまま 5 時間撹拌することにより、メチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランの加水分解を行った。次いで、アセチルアセトン (30 g, 0.30 モル) を添加し、その後、エバポレーターにより加水分解により生成したメタノールを除去した。最終的に固

10 形分を 65 重量% に調製したポリシロキサンを含有するプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。これを「ポリシロキサン溶液 1」とする。

(2) ポリシロキサン溶液 2

撹拌機付き容器内に、メチルメタアクリレート (375 g, 3.74 モル)、2-ヒドロキシプロピルアクリレート (75 g, 0.64 モル)、メ

15 タアクリロキシプロピルトリメトキシシラン (50 g, 0.20 モル)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (1250 g)、そして 2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル) (35 g, 0.14 モル) を収容した後、系内を窒素置換した。その後、反応容器内温度が 70 °C に

20 設定し 6 時間撹拌した。最終的に固形分を 28 重量% に調製しアクリルポリマーを含有するプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。これを「アクリルポリマー溶液 1」とする。

撹拌機付き容器内にアクリルポリマー溶液 1 (133.93 g)、メチルトリメトキシシラン (85.62 g, 0.62 モル)、ジメチルジメトキシシラン (45.60 g, 0.38 モル)、フェニルトリメトキシシラン

25 (64.78 g, 0.33 モル)、プロピレングリコールモノメチルエー

テル (11.27 g) そして Al 触媒 (0.1 g, 0.005 重量%) を収容した後、60℃のオイルバスに浸け、15分攪拌する。容器内温が60℃に到達したら電気伝導率が $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のイオン交換水 (81.67 g, 4.52 モル) を一定量で添加する。そのまま5時間攪拌することにより、メチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランの加水分解を行った。次いで、アセチルアセトン (15 g, 0.15 モル) を添加し、その後、エバポレーターにより加水分解により生成したメタノールを除去した。最終的に固形分を65重量%に調製したポリシロキサンを含有するプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。これを「ポリシロキサン溶液2」とする。

(3) ポリシロキサン溶液3

攪拌機付き容器内に、フェニルトリメトキシシラン (414.59 g, 2.09 モル) とテトラエトキシシラン (103.99 g, 0.50 モル)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (225 g) そして Al 触媒 (0.2 g, 0.005 重量%) を収容した後、60℃のオイルバスに浸け、15分攪拌した。容器内温が60℃に到達したら電気伝導率が $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のイオン交換水 (186.36 g, 10.36 モル) を一定量で添加した。そのまま5時間攪拌することにより、メチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランの加水分解を行った。次いで、アセチルアセトン (30 g, 0.30 モル) を添加し、その後、エバポレーターにより加水分解により生成したメタノールを除去した。最終的に固形分を65重量%に調製したポリシロキサンを含有するプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。これを「ポリシロキサン溶液3」とする。

(4) ポリシロキサン溶液4

攪拌機付き容器内に、スチレンモノマー (525 g, 5.04 モル)、2-ヒドロキシエチルアクリレート (150 g, 1.30 モル)、メタア

クリロキシプロピルトリメトキシシラン (75 g, 0.30 モル)、プロ
ピレングリコールモノメチルエーテル (750 g)、そして 2,2'-アゾビス
ー (2-メチルプロピオニトリル) (22.5 g, 0.13 モル) を収容
した後、系内を窒素置換した。その後、反応容器内温度を 80 °C に設定し
5 6 時間攪拌した。最終的に固形分を 48 重量% に調製し、アクリルポリマ
ーを含有するプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。これ
を「アクリルポリマー溶液 2」とする。

攪拌機付き容器内にアクリルポリマー溶液 2 (375 g)、メチルトリメ
トキシシラン (80.98 g, 0.59 モル)、フェニルトリメトキシシ
10 ラン (123.00 g, 0.62 モル)、プロピレングリコールモノメチ
ルエーテル (105.00 g) そして Al 触媒 (0.07 g, 0.005
重量%) を収容した後、60 °C のオイルバスに浸け、15 分攪拌した。容
器内温が 60 °C に到達したら電気伝導率が $8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のイオン交
換水 (81.67 g, 4.52 モル) を一定量で添加した。そのまま 5
15 時間攪拌することにより、メチルトリメトキシシランとフェニルトリメ
トキシシランの加水分解を行った。次いで、アセチルアセトン (15 g, 0.
15 モル) を添加し、その後、エバポレーターにより加水分解により生成
したメタノールを除去した。最終的に固形分を 65 重量% に調製したポリ
シロキサンを含有するプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得
20 た。これを「ポリシロキサン溶液 4」とする。

[光導波路形成用組成物の調製]

(1) 光導波路形成用ポジ型感放射線性組成物 A (コア材) の調製

上述したポリシロキサン溶液 1 を固形分換算で 100 重量部に対し、光
酸発生剤 ((4,7-ジブトキシー-1-ナフチレン)ジメチルスルホン ト
25 リフルオロメタンスルホネート) 0.1 重量部、塩基性化合物 (テトラメ
チルアンモニウムハイドロオキシサイドと酢酸からなる化合物) 0.025

重量部、シリコン系界面活性剤として、SH28PA（東レダウコーニングシリコン（株）製）0.05重量部をそれぞれ添加し、均一に混合することにより、ポジ型感放射線性組成物Aを得た。

（2）光導波路形成用ポジ型感放射線性組成物B（クラッド材）の調製

- 5 上述したポリシロキサン溶液2（固形分）100重量部に対し、光酸発生剤（（4，7-ジブトキシ-1-ナフチレン）ジメチルスルホン トリフルオロメタンスルホネート）0.1重量部、塩基性化合物（テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドと酢酸からなる化合物）0.025重量部、シリコン系界面活性剤として、SH28PA（東レダウコーニングシリコン（株）製）0.05重量部をそれぞれ添加し、均一に混合することにより、ポジ型感放射線性組成物Bを得た。
- 10

（3）光導波路形成用ポジ型感放射線性組成物C（コア材）の調製

- 上述したポリシロキサン溶液3を固形分換算で100重量部に対し、光酸発生剤（（4，7-ジブトキシ-1-ナフチレン）ジメチルスルホン トリフルオロメタンスルホネート）0.1重量部、塩基性化合物（テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドと酢酸からなる化合物）0.025重量部、シリコン系界面活性剤として、SH28PA（東レダウコーニングシリコン（株）製）0.05重量部をそれぞれ添加し、均一に混合することにより、ポジ型感放射線性組成物Cを得た。
- 15

- 20 （4）光導波路形成用ポジ型感放射線性組成物D（クラッド材）の調製

- 上述したポリシロキサン溶液4（固形分）100重量部に対し、光酸発生剤（（4，7-ジブトキシ-1-ナフチレン）ジメチルスルホン トリフルオロメタンスルホネート）0.1重量部、塩基性化合物（テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドと酢酸からなる化合物）0.025重量部、シリコン系界面活性剤として、SH28PA（東レダウコーニングシリコン（株）製）0.05重量部をそれぞれ添加し、均一に混合す
- 25

ることにより、ポジ型感放射線性組成物Dを得た。

[実施例 1]

光導波路形成用組成物Bをシリコン基板の表面上にスピンコートで塗布し、80℃で10分間乾燥させた後、200℃で1時間の条件で加熱を行い、厚み10μmの下部クラッド層を形成した。この下部クラッド層における波長1550nmの光の屈折率は1.4628であった。

次いで、光導波路形成用組成物Aを下部クラッド層の上にスピンコートで塗布し、80℃で3分間乾燥させた後、幅4~20μmの光導波路パターンを刻んだフォトマスクを用いて、波長365nm、照度200mW/cm²の紫外線を5秒間照射することにより露光を行った。次に、放射線照射した塗膜を100℃、2分間加熱を行った。その後、この基板を1.8重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(TMAH)よりなる現像液中に浸漬して露光部を溶解させた。その後、200℃で1時間の条件で加熱を行い、厚さ7μmのコア部分を形成した。得られたコア部分における波長1550nmの光の屈折率は、1.4685であった。

さらに、このコア部分を有する下部クラッド層の上面に、光導波路形成用組成物Bをスピンコートで塗布し、80℃で10分間乾燥させた後、200℃で1時間の条件で加熱を行い、厚み15μmの上部クラッド層を形成し、これにより、光導波路を形成した。形成された上部クラッド層における波長1550nmの光の屈折率は1.4628であった。

このようにして得られた光導波路について、波長1300nm及び、1550nmの光を導波路の一端から入射させたときに他端から出射する光量を、光量計のパワーメータにより測定した。その結果、光導波路における導波路損失は、それぞれ0.3, 0.7dB/cm以下の値であった。

25 [実施例 2]

光導波路形成用組成物Dをシリコン基板の表面上にスピンコートで塗布

し、80℃で10分間乾燥させた後、200℃で1時間の条件で加熱を行い、厚み10μmの下部クラッド層を形成した。この下部クラッド層における波長1550nmの光の屈折率は1.5236であった。

次いで、光導波路形成用組成物Cを下部クラッド層の上にスピンコートで
5 塗布し、80℃で1分間乾燥させた後、幅4〜20μmの光導波路パターンを刻んだフォトマスクを用いて、波長365nm、照度200mW/cm²の紫外線を5秒間照射することにより露光を行った。次に、放射線照射した塗膜を100℃、2分間加熱を行った。その後、この基板を1.8重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（TMAH）よりな
10 る現像液中に浸漬して露光部を溶解させた。その後、200℃で1時間の条件で加熱を行い、厚さ7μmのコア部分を形成した。得られたコア部分における波長1550nmの光の屈折率は、1.5285であった。

さらに、このコア部分を有する下部クラッド層の上面に、光導波路形成用組成物Dをスピンコートで塗布し、80℃で10分間乾燥させた後、2
15 00℃で1時間の条件で加熱を行い、厚み15μmの上部クラッド層を形成し、これにより、光導波路を形成した。形成された上部クラッド層における波長1550nmの光の屈折率は1.5236であった。

このようにして得られた光導波路について、波長1300nm及び、1550nmの光を導波路の一端から入射させたときに他端から出射する光
20 量を、光量計のパワーメータにより測定した。その結果、光導波路における導波路損失は、それぞれ0.3, 0.4dB/cm以下の値であった。

請 求 の 範 囲

1. 下記 (A) ~ (C) 成分を含有することを特徴とするポジ型感放射
5 線性組成物。
- (A) 下記一般式 (1) で表される加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物
- $$(R^1)_p Si(X)_{4-p} \quad (1)$$
- [式中、 R^1 は、炭素数が 1 ~ 12 である非加水分解性の有機基、X は加水
10 分解性基、および p は 0 ~ 3 の整数である。]
- (B) 光酸発生剤
- (C) 塩基性化合物
2. さらに、(D) 成分としてアクリルポリマーを含有する請求項 1 に記載のポジ型感放射線性組成物。
- 15 3. さらに、有機溶剤を含有する請求項 1 に記載のポジ型感放射線性組成物。
4. 前記塩基性化合物が、前記光酸発生剤と反応可能な化合物である請求項 1 に記載のポジ型感放射線性組成物。
5. 下記 (A) ~ (C) 成分を含有することを特徴とする光導波路用ポジ
20 ジ型感放射線性組成物。
- (A) 下記一般式 (1) で表される加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物
- $$(R^1)_p Si(X)_{4-p} \quad (1)$$
- [式中、 R^1 は、炭素数が 1 ~ 12 である非加水分解性の有機基、X は加水
25 分解性基、および p は 0 ~ 3 の整数である。]
- (B) 光酸発生剤

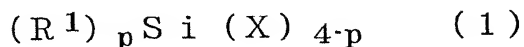
(C) 塩基性化合物

6. さらに、(D) 成分としてアクリルポリマーを含有する請求項 5 に記載の光導波路用ポジ型感放射線性組成物。

7. さらに、有機溶剤を含有する請求項 5 に記載の光導波路用ポジ型感放射線性組成物。

8. 前記塩基性化合物が、前記光酸発生剤と反応可能な化合物である請求項 5 に記載の光導波路用ポジ型感放射線性組成物。

9. (A) 下記一般式 (1) で表される加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物、



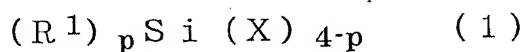
[式中、 R^1 は、炭素数が 1 ～ 12 である非加水分解性の有機基、X は加水分解性基、および p は 0 ～ 3 の整数である。]

(B) 光酸発生剤ならびに (C) 塩基性化合物を含有するポジ型感放射線性組成物を基板に塗布し塗膜を形成し、所望位置に放射線を照射した後、塗膜の放射線照射部を除去することを特徴とするパターン形成方法。

10. 放射線照射前に塗膜を加熱し、さらに放射線照射後に加熱を行うことを特徴とする請求項 9 記載のパターンの形成方法。

11. 放射線照射後の加熱を行った後に、現像液で現像することを特徴とする請求項 9 記載のパターン形成方法。

12. (A) 下記一般式 (1) で表される加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物、



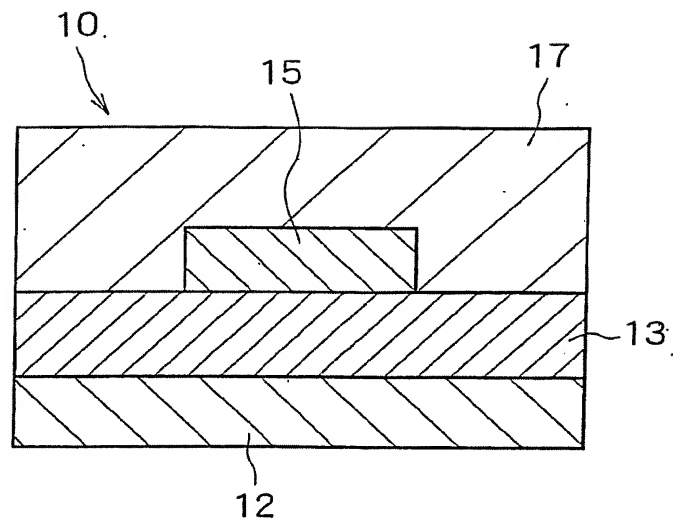
20 [式中、 R^1 は、炭素数が 1 ～ 12 である非加水分解性の有機基、X は加水分解性基、および p は 0 ～ 3 の整数である。]

(B) 光酸発生剤ならびに (C) 塩基性化合物を含有する光導波路用ポジ型感光放射線性組成物を基板に塗布し塗膜を形成し、所望位置に放射線を照射した後、塗膜の放射線照射部を除去することを特徴とする光導波路の形成方法。

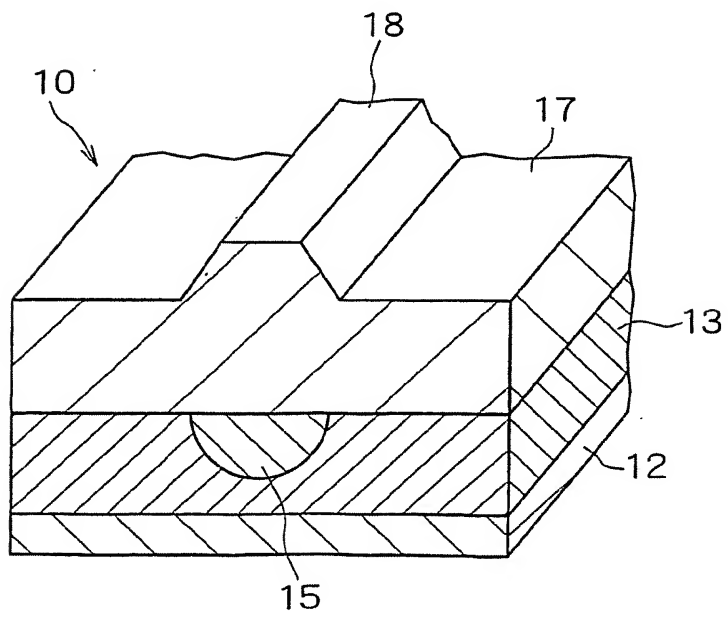
- 5 13. 請求項12記載の方法で形成したことを特徴とする光導波路。

1 / 1

第 1 図



第 2 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/07343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/075, G03F7/039, G03F7/004, G02B6/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/075, G03F7/039, G03F7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2002 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2002 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2002 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 7-258604 A (Toray Industries, Inc.), 09 October 1995 (09.10.95), Claims 4, 5; Par. Nos. [0033] to [0040], [0045] (Family: none) | 1-13 |
| Y | JP 2001-83710 A (JSR Corp.), 30 March, 2001 (30.03.01), Claim 1; Par. Nos. [0060], [0068], [0059] to [0061] (Family: none) | 1-13 |
| A | JP 200-56453 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 February, 2000 (25.02.00), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0027], [0059] (Family: none) | 1-13 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 October, 2002 (08.10.02)

Date of mailing of the international search report
29 October, 2002 (29.10.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07343

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 9-40779 A (Toshiba Corp.), 10 February, 1997 (10.02.97), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0026] to [0029] (Family: none) | 1-13 |
| A | JP 2000-180643 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 30 June, 2000 (30.06.00), Claims (Family: none) | 1-13 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/07343

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F 7/075 G03F 7/039 G03F 7/004 (G)02B 6/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F 7/075 G03F 7/039 G03F 7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2002
 日本国実用新案登録公報 1996-2002
 日本国登録実用新案公報 1994-2002

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y | J P 7-258604 A (東レ株式会社) 1995. 10. 09 【請求項 4】 【請求項 5】 【0033】 ~ 【0040】 【0045】 (ファミリーなし) | 1-13 |
| Y | J P 2001-83710 A (ジェイエスアール株式会社) 2001. 03. 30 【請求項 1】 【0060】 【0068】 【0059】 ~ 【0061】 (ファミリーなし) | 1-13 |
| A | J P 2000-56453 A (信越化学工業株式会社) 2000. 02. 25 【請求項 1】 ~ 【請求項 5】 【0027】 【0059】 (ファミリーなし) | 1-13 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 10. 02

国際調査報告の発送日

29.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

秋月 美紀子

2M 7906

電話番号 03-3581-1101 内線 6221

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | J P 9-40779 A (株式会社東芝) 1997.02.10 【請求項1】～【請求項5】 【0026】～【0029】 (ファミリーなし) | 1-13 |
| A | J P 2000-180643 A (日本電信電話株式会社) 2000.06.30 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし) | 1-13 |